

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-067495

(43)Date of publication of application : 11.03.1997

(51)Int.Cl.

C08L 33/00  
C08F 2/02  
C08F 2/44  
C08F220/10  
C08F220/10  
C08J 5/00  
C08K 3/22  
C08K 5/00  
C08K 5/11

(21)Application number : 08-160144

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1996

(72)Inventor : TAKAHATA KOJI  
KAWADA YUICHI  
OTOME SHIGEO

(30)Priority

Priority number : 07154576 Priority date : 21.06.1995 Priority country : JP

(54) (METH)ACRYLIC MOLDING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding material applicable to various molding processes by controlling the thickening behavior of a (meth)acrylic molding material to prevent its viscosity change with lapse of time.

SOLUTION: This molding material is obtained by incorporating a molding material comprising (A) a (meth)acrylic polymer prepared by polymerization of a monomer component essentially containing a carboxyl-bearing monomer and a (meth)acrylic alkyl ester monomer and (B) at least one kind of vinyl group-bearing monomer with 30-600 pts.wt. of aluminum hydroxide and 0.01-10 pts.wt. of a succinic acid derivative, each based on the total of 100 pts.wt. of the polymer A and the monomer B.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.10.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	16.11.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3072052
[Date of registration]	26.05.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	11-20700
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	16.12.1999
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開平9-1

(43) 公開日 平成9年(

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	
C 0 8 L 33/00	LHW		C 0 8 L 33/00	LHW
C 0 8 F 2/02	MAR		C 0 8 F 2/02	MAR
2/44	MCP		2/44	MCP
220/10	MLU		220/10	MLU
	MMB			MMB

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁) J

(21) 出願番号	特願平8-160144	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4-
(22) 出願日	平成8年(1996)6月20日	(72) 発明者	高島 耕治 大阪府吹田市西御旅町5番84 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平7-154576	(72) 発明者	川田 雄一 大阪府吹田市西御旅町5番84 日本触媒内
(32) 優先日	平7(1995)6月21日	(72) 発明者	乙▲め▼ 重男 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目14 会社日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小谷 悦男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル系成形材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル系成形材料の増粘挙動をコントロールして粘度の経時変化を防止し、種々の成形方法に適用可能な(メタ)アクリル系成形材料を提供する。

【解決手段】 (A) カルボキシ基含有モノマーと(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを必須的に含むモノマー成分を重合させて得られる(メタ)アクリル系ポリマーと、(B) ビニル基を有するモノマー1種以上を含有する成形材料において 前記(A)ポリマ

【0004】ところで、透明性、耐候性、  
沢等に優れている成形品を与えることが  
メタクリレートを主成分とする成形材料  
応用されている。この様な「メタ」アク

好ましい混合比は、(A)の(メタ)ア  
ーが7~8(重量部)、(B)のモノマー  
置部である。増粘剤として挙動するアル  
酸化物および／または水酸化物を、5重  
は併用してもよい。

【0010】本発明の（メタ）アクリル:

造するには、カルボキシル基含有ビニル  
タ）アクリル酸エステルモノマーを必須  
一成分を塊状重合法で重合し、重合率  
ないうちに重合を停止させることによっ  
ラップを製造し、次いで、該アクリルシ  
置部に対し、水酸化アルミニウムを30  
と、コハク酸誘導体を0.01~10重  
法が最適である。このとき、アクリルシ  
モノマーと既に合成されているカルボキ  
タ）アクリルポリマーからなる混合物で  
合が完全に停止した後に、(B)のビニ  
ノマー1種以上を添加して、アクリルシ  
のであってもよい。さらに、重合の停止  
ニル基を有するモノマー1種以上の添加  
法を採用すれば、残存モノマーと既に合  
ルボキシル基含有（メタ）アクリルポリ  
停止のために添加したモノマーからなる  
クリルシラップが簡単に製造できる。

【 〇 〇 一 一 】

【発明の実施の形態】本発明者等は、成

動にばらつきが生じる原因について種々結果、無機充填剤として水酸化アルミニウム系において、粘度上昇が著しいことが見  
30 わち、無機充填剤として配合されている：ウムとアクリルシラップを混合する際に、て両者を混合した直後は成形材料の粘度が、その後経時的に増粘を続けるというたのである。さらに研究を続けた結果、：ウムまたはこの水酸化アルミニウム製品、遊不純物が、（メタ）アクリル系成形材ること、またこの増粘挙動はコハク酸誘ことによって制御し得ることを見出し、  
40 たものである。以下本発明を詳細に説明

を指す。

【0013】アクリルシラップ中の(A)ポリマーを構成するための必須成分であるカルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはこれらのモノエステル化物等を1種以上使用することができる。カルボキシル基含有ビニルモノマーは、得られるポリマー1000g中のカルボキシル基が0.05～1.5モルになる様に使用することが好ましい。カルボキシル基の量が0.05モルより少ないと、SMCやBMCとしては増粘が少なすぎてベタツキが大きい材料となり、成形作業時の取扱い性が悪い。また得られる成形品にピンホールやクラックが発生しやすい。一方1.5モルを超えると、初期増粘が大きいため、SMC、BMCの製造時に強化材である補強用繊維(マットやクロス等)への含浸が悪く、成形後に強化材とコンパウンドが分離してしまったり、クラックが発生する等の不都合が生じる。この急激な増粘を避けるためにはコハク酸誘導体を大量に必要とするが、今度は得られる成形品の耐水性、耐候性等の物性が悪化するため好ましくない。注型材料に適用する場合も、混練時に材料粘度が上昇して脱泡がうまく行なえず、得られる成形品にピンホールが発生しやすくなる。

【0014】(A)ポリマーを構成するためのもうひとつの必須成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの1種または2種以上を混合して用いることができ、特に高性能な成形品を与えるメチルメタクリレートを主に使用することが好ましい。

【0015】(A)ポリマーを構成するモノマーとしては、必要に応じて他のビニルモノマーを併用することもできる。ただし、他のビニルモノマーは、上記必須成分であるカルボキシル基含有ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの合計量を超えない

ルエステル樹脂、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物の反応生成オリゴマーを、モノマーの一部とし、

【0018】(A)の(メタ)アクリルモノマー成分を上記したモノマー成分を、公知の溶液重乳化重合、懸濁重合等の方法で重合させることができる。中でも塊状重合に、得られる成形材料の増粘性が良好に、状態重合を利用した製造方法の採用(後述)というメリットもある。生成ポリマーの分子量は、3万～100万、数平均分子量は1000以上、粘度制御が容易で、成形作業品の物性が良好である点で推奨される。

【0019】生成ポリマーと混合して液状ラップを形成するために使用される(B)有モノマーとしては、前記(A)ポリマーのモノマーとして例示したモノマー類を使用することができる。最も好ましく使用でメタクリレートである。

【0020】また、必要に応じて、エチジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジ(メタ)アクリレート、プロピレンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類や、ジアリルフタレート、ジアリルイソアリルシアンレート、トリアリルイソアリルシアンレートの多官能架橋性モノマーを使用してもよい。

【0021】アクリルシラップ中の(A)モノマーの混合比は、(A)ポリマー中の(A)モノマー：93～20重量%が好ましい。増粘前のアクリルシラップの粘度の範囲を0.5～400ポイズとす、より好ましくは1～200ポイズで、シラップの粘度は、(A)ポリマーの分

10

20

30

40

【0023】水酸化アルミニウムは、アクリルシラップ100重量部に対し、30～600重量部混合される。より好ましい配合量は、SMCとして使用する場合には30～300重量部、BMCとしては150～600重量部、注型材料としては30～250重量部である。

【0024】水酸化アルミニウムとしては粒子状が好ましく、平均粒径は特に限定されないが1～100 $\mu$ m、好ましくは1～25 $\mu$ mである。また公知のカップリング剤によって表面処理された水酸化アルミニウムを使用すると、得られる成形品の強度が向上する。カップリング剤は、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコアルミネート系の各種カップリング剤が使用でき、公知の方法で表面処理を行えば良い。

【0025】市販されていて工業的に入手できる水酸化アルミニウムとしては、昭和電工（株）製の「ハイシライト」シリーズ；H-320、H-320ST（シランカップリング処理済）、H-341、H-100、HS-320等や、住友化学工業（株）製のCW-308、CW-316、C-303等が挙げられる。

【0026】本発明の（メタ）アクリル系成形材料におけるもう一つの必須成分は、コハク酸誘導体である。このコハク酸誘導体は、水酸化アルミニウムが起こすアクリルシラップの過剰な増粘を抑制する働きを有する。コハク酸誘導体が含まれていない系では、材料の調整中に急激に成形材料の粘度が上昇して、その後の成形作業が困難になったり、成形作業が行えたとしても、ガラス繊維等の強化繊維との含浸不足、脱泡不足、流動性不足による外観不良等の問題が起こってしまう。このため、本発明の（メタ）アクリル系成形材料では、コハク酸誘導体を必須成分とする。

【0027】本発明のコハク酸誘導体とは、コハク酸骨格またはコハク酸無水物骨格を持ち、かつアルキル基、脂環基、アルケニル基、芳香環基等の置換基をエチレン基の部分に有する化合物である。本発明では、コハク酸誘導体として、数種の異性体の混合物を用いても良く、単一の化合物には限定されない。本発明で特に好ましく利用できるのは、全炭素数8～30のコハク酸誘導体である。全炭素数が8より少ない場合、アクリルシラップに対する溶融性に劣る傾向にあり、炭素数30を超えると増粘抑制効果が低下していくためである。

ハク酸、シクロドデセニルコハク酸、ヘハク酸、ヘプタデセニルコハク酸、オクタン酸、ペンタデセニルコハク酸、ペンタデカ酸、エイコセニルコハク酸）や、ジブチルコハク酸等、そしてこれらの無水物を挙げ、1種または2種以上を用いることが

【0029】コハク酸誘導体は、アクリル10重量部に対して、0.01～10重量部コハク酸誘導体が0.01重量部より少御効果が発揮されず、成形材料の急激な合が生じる。またコハク酸誘導体の使用を超えると、得られる成形品の耐水性があるので好ましくない。コハク酸誘導体の規定範囲は上記の通りであるが、成動は、アクリルシラップのポリマー中のの量と水酸化アルミニウムの量とコハク酸決定されるため、成形方法や用途に応じル量、水酸化アルミニウム量を決定し、応じてコハク酸誘導体の量を設定変更される。

【0030】なお、本発明者らがさらに結果、水酸化アルミニウムの増粘作用は、ウム自体または水酸化アルミニウム工業不可避不純物である水溶性のナトリウム能性が高いことが判明している。ナトリは水酸化アルミニウムを製造する際の原因に不可避免的に含まれており、これを含ミニウムは現時点で製造および入手が不め、水酸化アルミニウムとナトリウム化増粘作用が強いかは断定できないが、ナ30の少ない、すなわち比較的高純度の高い水ムを使用する時は、増粘挙動が緩やかにされている。現在入手可能な水酸化アルちろん全て本発明の成形材料の増粘剤とあるが、製品の種類によって増粘挙動があるので、コハク酸誘導体による制御が、されるであろう。

【0031】本発明の（メタ）アクリル40 上述の様にアクリルシラップと水酸化ア、びコハク酸誘導体が必須成分であるが、

エート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物や、2-2'-アゾビスイソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル等のアゾ系化合物が利用できる。これらの開始剤は、アクリルシラップ100重量部に対し、0.1~5重量部の範囲で使用するとよい。また、一般的にSMC、BMCに用いられている重合禁止剤を併用してもよい。

【0033】〔増粘剤〕本発明の成形材料は、コハク酸誘導体の作用によって急激な粘度上昇を抑えることができるため、水酸化アルミニウムと共に従来の増粘剤を一部併用しても増粘制御が可能である。従って、アルカリ土類金属の酸化物または水酸化物を使用することは制限されない。ただしこれらの増粘剤を使用すると、得られる成形品の耐候性や耐水性が悪化する傾向があるので、アクリルシラップ100重量部に対して5重量部以下の範囲で使用する。増粘剤の具体例としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等である。

【0034】〔充填剤〕本発明では、増粘剤としてだけでなく充填剤としての作用も有する水酸化アルミニウムが必須成分であるが、必要に応じて、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、クレイ、タルク、ミルドファイバー、珪砂、川砂、珪藻土、雲母粉末、石膏、寒水石、アスベスト粉、ガラス粉、ガラス球、ポリマービーズ等の無機または有機系充填剤を添加してもよい。

【0035】〔強化材〕成形品に複合させて強度を高めるため、繊維形状等の強化材を配合することが好ましい。具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミックス繊維等の無機繊維や、アラミド、ポリエステルを初めとする種々の有機繊維や天然繊維等が利用できる。形態としては、例えばロービング、クロス、マット、織物、チョップドロービング、チョップドストランド等、用途に応じて種類および使用量を決定すればよい。本発明の成形材料は、低粘度で、しかも過剰な粘度上昇がないので、これらの強化繊維への含浸作業性に優れたものである。

【0036】〔脱型剤〕型離れを良好にするため、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウ

ル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクトステル、あるいはこれらの共重合体等の1等が挙げられる。

【0038】本発明の成形材料の製造方法されないが、(A)の(メタ)アクリル：状重合で合成する方法が好適である。カ：有ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸：一を必須的に含むモノマー成分を、溶剤：い塊状重合法で重合して、(メタ)アク：を合成するのであるが、このとき重合が：10 いうち、つまり重合率が100%になる：させると、重合容器中には、既に合成さ：クリル系ポリマーと原料モノマーが混在：モノマーは必ず(B)のビニル基を含有：あるので、これは、そのままアクリルシ：用できる。また、重合の停止を、重合が：器の中に室温と同温度レベルのビニル基：一を添加することによって系の温度を急：ことにより行ってもよい。重合の停止の：20 も、重合容器周囲の温度を急冷する方法：を添加したり、酸素を系内に吹込む、と：用することができる。

【0039】また、重合が完全に停止し：のビニル基を有するモノマー(原料モノ：または異なるモノマー)を1種以上添加し：ラップの組成を調製してもよい。

【0040】上記アクリルシラップを調：酸化アルミニウムと、コハク酸誘導体を：応じて上記添加剤を添加混合すれば、(：系成形材料が得られる。その後は、SM：製造する公知の手段を用いて種々の用途：料に調製すればよい。また本発明の成形：BMC用以外に注型用成形材料としても：る。成形は従来公知の成形方法に従って：0~180℃の範囲の加熱、20MPa以：本的であるが特に限定されない。

【0041】本発明の成形材料は、成形：得られたSMCやBMCの粘度が実質的：め、作業性に優れたものであり、また注：40 も、脱型や注型作業が容易である。しか



とあるのは、特に言及しない限り「重量部」、「重量%」を表わす。

#### 【0043】実施例1

【アクリルシラップ1の製造】攪拌機、温度計、窒素導入管、冷却器を備えた反応容器に、メチルメタクリレート190部、メタクリル酸10部を仕込んだ。80℃窒素雰囲気下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05部と連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタン0.8部を加え、塊状重合を行った。重合体の粘度が25℃で30～35ポイズになったときに、メチルメタクリレート50部を加えて急冷し、アクリルシラップ1を得た。このシラップの粘度は、25℃で7ポイズであり、固形分濃度は20.8%であった。またシラップのカルボキシル基濃度を調べるために大量のメタノール中に再沈殿させてポリマーを得て、KOHで滴定したところ、ポリマー1000g中0.57モルであった。

\*【0044】〔増粘実験1〕上記アクリルシラップ1を用いて、水酸化アルミニウムの種類により粘度変化をよりわかりやすく85部のアクリルシラップ1にさらにメタクリレート15部を加えて、表1に示す3種類の水酸化アルミニウムを希釈シラップにそれぞれ100部用いた3種類の水酸化アルミニウムは、I.E.（株）製の「ハイジライト」シリーズによれば $w-Na_2O$ （水によって抽出される $Na_2O$ の量）の意味だと考えられる。なお用いた3種類の水酸化アルミニウムの全 $Na_2O$ 量は、0.13重量%の量が表1に示した様に異なる。試験の添加直後（初期）、24時間後および48時間後で測定した。結果を表1に示す。

\*【表1】

水酸化アルミニウム中の $w-Na_2O$ の影響

水酸化アルミニウムの種類 $w-Na_2O$ (含有量)	H-320 0.01%	H-320ST 0.02%	H-320I 0.003%
アクリルシラップ1の量	85部	85部	85部
メチルメタクリレートの量	15部	15部	15部
水酸化アルミニウムの量	150部	150部	150部
粘度 (測定温度: ポイズ)			
初期 (25℃)	47	49	42
24時間後 (40℃)	8000	51000	45
48時間後 (40℃)	44000	745000	47

【0046】表1から明らかな様に、 $w-Na_2O$ が0.003%と最も少ないハイジライトH-320Iを用いた系は、粘度変化がほとんど見られないのに対し、 $w-Na_2O$ が0.02%と最も多いハイジライトH-320STを用いた系は、増粘が顕著である。この実験から、水酸化アルミニウム中の不可避不純物である水溶性の $Na_2O$ に増粘作用があることが推測できる。

#### 【0047】〔増粘実験2〕次に、コハク酸誘導体の粘\*

ペンタドデセニルコハク酸塩の影響

アクリルシラップ1の量	100部	100部	100部	100部
-------------	------	------	------	------

30%度制御効果を確認する実験を行った。今、アクリルシラップ1をそのまま用い、シラップ100部とハイジライトH-320ST100部とセニルコハク酸の使用量を表2に示した。その経時変化を調べた。結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

あるのに対し、ペンタドデセニルコハク酸を使用した系では増粘がコントロールされていることが明白である。

【0050】[BMCの製造および成形]次に実際の成形材料としての特性を検討した。アクリルシラップ1を100部、ペンタドデセニルコハク酸を2部、重合開始剤1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを1部、離型剤ステアリン酸亜鉛を4部と重合禁止剤p-ベンゾキノリン0.01部を配合し、水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製；ハイジライトH-320）350部と、全重量の5%のガラス繊維（1/4インチチョップドストランド）を加えて双腕型ニーダーで混練し、BMCを得た。得られたBMCをポリビニルアルコール系フィルムに包み、40℃で1日熟成させた。

【0051】熟成後のBMCを用い、金型内で加熱加圧成形を行い、厚さ3mmの成形品を得た。なお熟成後のBMCにはベタツキがなく、作業性は良好であった。成形条件は以下の通りである。

金型温度：上型110℃、下型100℃

成形圧力：6MPa

加圧時間：10分

【0052】得られた成形品は、光沢があり、表面平滑性に優れていた。またJIS K-6911による強度測定を行ったところ、曲げ強度が115MPa、引張強度が31MPaであった。JIS A-1415によるサンシャインウェザーメーターを用いた1000時間の促進耐候性試験においても、実質的な変色やチョーキングは認められなかった。さらに、混練、熟成、成形の各工程において過剰な増粘による不都合は認められなかった。耐水性評価として、煮沸試験を90℃で100時間行ったところ、光沢は良好のままであり、実質的な変色も認められなかった。

【0053】比較例1

実施例1で得たアクリルシラップ1を用いて、ペンタドデセニルコハク酸を添加しない以外は実施例1と同様に、ニーダーによる混練を行った。混練の途中で急激な増粘が起り、混練の続行が不可能となった。

【0054】比較例2

実施例1で得たアクリルシラップ1を用いて、ペンタドデセニルコハク酸を2部から11部に量を増やした以外は実施例1と同様に、ニーダーによる混練を行った。4

実施例1と同様にBMCの製造を行った。これを40℃で1日熟成させたが増粘せず、ていた。熟成後のBMCを用いて実施例加圧成形を行ったが、泡抜けが悪く、得面にはピンホールやクラックが認められ、

【0056】実施例2

実施例1のBMCの製造のところで用い、ニウム（ハイジライトH-320）を、ング剤処理を行った水酸化アルミニウム（株）製；ハイジライトH-320ST  
タドデセニルコハク酸の使用量を4部に、は、実施例1と同様に、BMCの製造お、た。

【0057】各工程で急激な増粘による、れず、また熟成後のBMCにはベタツキ、は良好であった。得られた成形品は、光、滑性に優れていた。実施例1と同様に強、たところ、曲げ強度は126MPa、引、Paであった。また耐候性および耐水性、ころ、実施例1と同様、非常に良好な結、

【0058】比較例4

実施例2においてペンタドデセニルコハ、い以外は実施例2と同様に、ニーダーに、た。混練の途中で急激な増粘が起り、混、能となった。

【0059】実施例3

実施例1のBMCの製造において、酸化、1部加え、ペンタドデセニルコハク酸を、は実施例1と同様にして、BMCの製造、った。

【0060】各工程で急激な増粘による、れなかった。また熟成後のBMCにはベ、作業性は良好であった。得られた成形品、表面平滑性に優れていた。耐候性および、ったところ、実施例1に比べ若干光沢が、かながら変色が認められた。また耐水性、僅かながら変色が認められた。これは酸、を併用したためであると考えられる。

【0061】比較例5

ペンタドデセニルコハク酸を添加しない

った。

【0063】各工程で急激な増粘による不都合は認められなかった。また熟成後のBMCにはベタツキがなく、作業性は良好であった。得られた成形品は、光沢があり表面平滑性に優れていた。さらに実施例1と同様に強度の評価を行ったところ、曲げ強度は118MPa、引張強度は33MPaであった。また耐候性および耐水性評価も行ったところ、実施例1と同様、非常に良好な結果が得られた。

#### 【0064】比較例6

ペンタドデセニルコハク酸を添加しない以外は実施例4と同様にニーダーによる混練を行ったが、混練の途中で急激な増粘が起り混練の続行が不可能となった。

#### 【0065】実施例5

実施例4のアクリルシラップ3を用いたBMCの製造において、酸化マグネシウムを1部加え、ペンタドデセニルコハク酸を3部にした以外は実施例4と同様にして、BMCの製造および成形を行った。

【0066】各工程で急激な増粘による不都合は認められなかった。また熟成後のBMCにはベタツキがなく、作業性は良好であった。得られた成形品は、光沢があり表面平滑性に優れていた。耐候性および耐水性評価を行ったところ、実施例4に比べ若干光沢が劣っており、僅かながら変色が認められた。また耐水性試験においても僅かながら変色が認められた。これは酸化マグネシウムを併用したためであると考えられる。

#### 【0067】比較例7

ペンタドデセニルコハク酸を添加しない以外は実施例5と同様にニーダーによる混練を行ったが、混練の途中で急激な増粘が起り混練の続行が不可能となった。

#### 【0068】実施例6

実施例1のBMCの製造のところで用いた水酸化アルミニウム（ハイライトH-320）350部を250部に減らし、炭酸カルシウム100部（東洋ファインケミカル（株）製；ホワイトンP-70）を加えた以外は、実施例1と同様にBMCの製造および成形を行った。

【0069】各工程で急激な増粘による不都合は認められなかった。また熟成後のBMCにはベタツキがなく、作業性は良好であった。得られた成形品は、光沢があり表面平滑性に優れていた。耐候性および耐水性評価を行

間かけて滴下し、90℃に維持しながら合させた。滴下終了した後、アゾビスイソル0.5部を加え、90℃でさらに3時間重合反応終了後、減圧加熱でトルエンをし、メタノールでポリマーを再沈させ、ルで数回洗浄した。得られたポリマーは、時間減圧乾燥した。GPCによる分子量；平均分子量は5万であった。KOHの滴キシル基はポリマー1000g中0.5た。このポリマー20部を、メチルメタ部に溶解し、アクリルシラップ4を得た。4の粘度は25℃で6ポイズであった。

【0071】[SMCの製造および成形] ップ4を100部、ペンタドデセニルコ、重合開始剤t-ブチルパーオキシ-2-エートを1部、離型剤ステアリン酸亜鉛、止剤p-ベンゾキノン（0.1部およびリンク処理済水酸化アルミニウム（ハイ20ST）150部を混合した。この樹ンドをポリエチレンフィルム上に一定厚の上に1インチのガラス繊維チョップドーに散布した。ポリエチレンフィルム上を塗工したものをもう一枚、ガラス繊維、重ね、コンパウンドでガラス繊維を挟み、得た。ガラス繊維は全重量の25%となった。得られたSMCをセロファンフィルムで1日熟成させた。熟成後のSMCにめられなかった。

【0072】熟成後のSMCを用い、金、成形を行い、厚さ3mmの成形品を得た。MCの場合と同じである。得られた成形り、表面平滑性に優れたものであった。にして強度測定を行ったところ、曲げ強a、引張強度が87MPaであった。促、においても実質的な変色やチョーキングは、水性試験においても良好な結果が得られ、工、含浸、熟成、成形の各工程において、る不都合は認められなかった。また熟成5℃で2週間放置した後、同様に成形を、成形品と変色のない優れた成形品が得ら

させる代わりに、メチルメタクリレート70部とエチレングリコールジメタクリレート10部の混合物に溶解させた以外は実施例7と同様にして、アクリルシラップ5を得た。このシラップ5の粘度は25℃で6ポイズであった。

【0075】このシラップ5を用いて実施例7と同様にSMCの製造および成形を行った。塗工、含浸、熱成、成形の各工程において過剰な増粘による不都合は認められなかった。また得られた成形品の光沢、表面平滑性、強度、耐候性、耐水性、およびSMCの保存安定性は実施例7と同様に優れていた。

#### 【0076】実施例9

実施例8のアクリルシラップ5を用いたSMCの製造において、酸化マグネシウムを1部加えた以外は実施例8と同様にして、SMCの製造および成形を行った。各工程で急激な増粘による不都合は認められなかった。得られた成形品は、光沢があり表面平滑性に優れていた。耐候性および耐水性評価を行ったところ、実施例8に比べ若干光沢が劣っており、僅かながら変色が認められた。また耐水性試験においても僅かながら変色が認められた。

#### 【0077】参考例1

実施例7のアクリルシラップの製造において、メチルメタクリレート190部とメタクリル酸10部の使用を、メチルメタクリレート199.4部に、メタクリル酸を0.6部に変更した。その他の条件は実施例7と同様にして、アクリルシラップ6を得た。ポリマーの分子量は、数平均分子量で5.2万であり、KOHの滴定によればカルボキシル基がポリマー1000g中0.03モル含まれていた。

【0078】このアクリルシラップ6を用い、実施例7と同様にしてSMCの製造および成形を行った。カルボキシル基量が少ないため、40℃1日の熟成ではべたつきが残っていた。また得られた成形品は、ピンホールやクラックが僅かに認められ、実施例7の成形品に比べると若干性能に劣るものであった。

#### 【0079】参考例2

実施例7のアクリルシラップの製造において、メチルメ

タクリレート190部とメタクリル酸1メチルメタクリレート166部に、メ4部とした。その他の条件は実施例7と同様にしてアクリルシラップ7を得た。ポリマーの分子量は5.1万であり、KOHの滴定でキシル基がポリマー1000g中2.0%含まれていた。

【0080】このアクリルシラップ7を用いて実施例7と同様にしてSMCの製造を行った。製造時、材料が比較的高粘度になったため、材料をガラス繊維散布後に重ね合わせても、層は得られなかった。40℃で1日熟成後と同様に成形したところ、ガラス繊維が露出して表面の平滑性が劣る部分が認められた。

#### 【0081】実施例10

【人工大理石の製造】アクリルシラップトリメチロールプロパントリメタクリレート10部に、ペンタドデセニルコハク酸、触媒ビス(4-メチルシクロヘキシル)ジカーボネートを1部、水酸化アルミニウム(H-320ST)200部を加えた。得られた成形材料をガラスセル型に100℃で1時間硬化させた。脱型した後、さらに3時間アフターキュアを行った。得られた人工大理石として充分な高級感、質感を有する成形材料は、成型作業可能な程度に粘度が低下しても粘度変化や、水酸化アルミニウムが析出されなかった。

#### 【0082】比較例9

実施例10において、ペンタドデセニルコハク酸以外以外は実施例10と同様にして人工大理石の製造を行った。しかし混練時に材料の粘度が高すぎたため脱泡がうまく行えなかった。水酸化アルミニウムは泡の存在によって認められなかった。得られた成形品は泡だらけのものとなった。以上の結果を表3～

#### 【0083】

【表3】

	BMC											
	実1	比1	比2	比3	実2	比4	実3	比5	実4	比6	実5	比7
アクリル 1 2 シラップ 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Al(OH) <sub>3</sub> シラン処理 Al(OH) <sub>3</sub> 炭酸カルシウム	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
ペンタドデセニル コハク酸	2	0	11	2	4	0	3	0	2	0	3	0
MgO	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	1	1
増粘性	○	△	×	×	○	△	○	△	○	△	○	△
粘度経時変化	○	×	-	-	○	×	○	×	○	×	○	×
潤滑性	○	×	○	○	○	×	○	×	○	×	○	×
成形性	○	-	×	×	○	-	○	-	○	-	○	-
耐候性	○	-	-	-	○	-	△	-	○	-	△	-
耐水性	○	-	-	-	○	-	△	-	○	-	△	-

【0084】

\*20\*【表4】

	SMC					
	実7	比8	実8	実9	参1	参2
アクリル 4 5 シラップ 6 7	100	100	100	100	100	100
シラン処理 Al(OH) <sub>3</sub>	150	150	150	150	150	150
ペンタドデセニル コハク酸	2	0	2	2	2	2
MgO	-	-	-	1	-	-
増粘性	○	○	○	○	△	○
粘度経時変化	○	×	○	○	○	△
含浸性	○	○	○	○	○	△
成形性	○	×	○	○	△	△
耐候性	○	-	○	△	-	-
耐水性	○	-	○	△	-	-

【0085】

【表5】

21

	注 型	
	実10	比9
アクリル シラップ 1	100	100
シラン処理 Al(OH) <sub>3</sub>	200	200
ペンタドデセニル コハク酸	6	0
粘度経時変化	○	×
Al(OH) <sub>3</sub> の沈降	○	○
脱泡性	○	×

## 【0086】

【発明の効果】本発明の（メタ）アクリル系成形材料は、水酸化アルミニウムを無機充填剤・増容剤として利用するだけでなく、増粘剤として利用しているため、別途増粘剤を使用しなくても、成形材料の増粘が可能である上に、コハク酸誘導体と水酸化アルミニウムを併用することにより、成形材料の過剰な増粘を抑えることが可能となった。従って本発明の成形材料は、BMC用、SMC用、注型用のいずれにも適用可能であり、それぞれ＊

22

＊の成形法において良好な作業性で、外観的な高性能な成形品を製造し得ることとなる。

【0087】特に本発明では、BMC・の製造時や、得られたSMCやBMCの成形が極めて少ないため作業性や保存安定性、また注型成形においても脱泡や注型作業、しかも最適の流動性を長時間保持し得る成形手段を用いても、得られる成形品の表面積等の外観が美麗となる。さらに、強化作業性に優れ、加熱加圧成形時の繊維の分離のため、強度に優れ、かつ均一な物性や性能な（メタ）アクリル系FRPを製造する。

【0088】本発明の（メタ）アクリル系上の構成を有し、耐候性、美麗な外観、成形品を製造し得るため、種々の用途の用いることができる。特に、採光ドーム、屋根、屋外タンク、自動車や鉄道車両、材料、建築構造物の屋根や壁等の外装部材、外で暴露される部材や、人工大理石としてキッチンカウンター、防水パン等の耐水性な用途や、その他電気部品等として有用

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	
C08J 5/00	CEY		C08J 5/00	CEY
C08K 3/22			C08K 3/22	
			5/00	
			5/11	